

水凝胶基光催化复合材料的辐射制备研究进展

杨金玉^{1,2} 王亚洋^{1,2} 宋晓芳^{1,2} 刘东亮³ 饶璐³ 赵媛^{1,2} 李月生^{2,4}

¹(武汉科技大学化学与化工学院 武汉 430074)

²(湖北科技学院辐射化学与功能材料湖北省重点实验室 咸宁 437000)

³(湖北科技学院药学院 咸宁 437000)

⁴(咸宁市高新水凝胶敷料产业技术研究院 咸宁 437000)

摘要 为了克服光催化剂不利于回收再利用的缺点,水凝胶成为了一种优异的光催化剂载体。水凝胶基光催化复合材料具有超吸水性和可回收性等优点,可广泛应用于环境治理和医疗卫生领域。电离辐射技术作为水凝胶基光催化复合材料的制备方法之一,具有操作简便、安全无污染的特点,可适用于水凝胶基光催化复合材料的工业生产。本文对电离辐射技术的特点、水凝胶基光催化复合材料的分类、辐射制备方法及应用进行总结,并结合水凝胶光催化复合材料的研究现状对未来的研究方向进行展望。

关键词 电离辐射,水凝胶,光催化,复合材料

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.061203

Preparation of hydrogel-based photocatalytic composite materials by radiation technology

YANG Jinyu^{1,2} WANG Yayang^{1,2} SONG Xiaofang^{1,2} LIU Dongliang³

RAO Lu³ ZHAO Yuan^{1,2} LI Yuesheng^{2,4}

¹(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

²(Hubei Key Laboratory of Radiation Chemistry and Functional Materials, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437000, China)

³(College of Pharmacy, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437000, China)

⁴(Xianning High-tech Hydrogel Dressing Industry Technology Research Institute, Xianning 437000, China)

ABSTRACT To overcome the disadvantage of regular photocatalysts that lack favorable recyclability, hydrogel has become an excellent carrier for photocatalysts. Hydrogel-based photocatalytic composites have the advantages of super-absorbency and recyclability. They can be widely used in the environmental treatment and in medical and

基金资助: 国家自然科学基金(11405050)、湖北省优秀中青年科技创新团队(T2020022)、湖北科技学院优秀科研团队(2020TD01、H2019005)和咸宁市科技研究与开发(高新类研发重点专项)(2021GXYF021)资助

第一作者: 杨金玉,女,1996年8月出生,2019年于湖北科技学院获学士学位,现为武汉科技大学博士研究生,主要从事辐射化学与功能材料研究

通信作者: 李月生,教授, E-mail: frank78929@163.com

收稿日期: 初稿 2021-07-23; 修回 2021-10-09

Supported by National Natural Science Foundation of China (11405050), Hubei Provincial Colleges and Universities Outstanding Young and Middle-aged Technological Innovation Team Project (T2020022), Science Development Foundation of Hubei University of Science & Technology (2020TD01, H2019005) and Science and Technology Research and Development of Xianning City (High-tech R&D Key Project)(2021GXYF021)

First author: YANG Jinyu (female) was born in August 1996, and obtained her bachelor's degree from Hubei University of Science and Technology in 2019. Now she is a graduate student at Wuhan University of Science and Technology, focusing on the research of radiation chemistry and functional materials

Corresponding author: LI Yuesheng, professor, E-mail: frank78929@163.com

Received 23 July 2021; accepted 09 October 2021

health fields. As one of the preparation methods of hydrogel-based photocatalytic composites, ionizing radiation technology is simple, safe, and pollution-free; it can be applied to the industrial production of hydrogel-based photocatalytic composites. This paper summarizes the characteristics of the ionizing radiation technology, the classification of hydrogel-based photocatalytic composites, and radiation preparation methods and their applications. Further, it provides an outlook on future research directions in light of the current research status of hydrogel-based photocatalytic composites.

KEYWORDS Ionizing radiation, Hydrogel, Photocatalytic, Composite materials

CLC TL13

水凝胶是通过静电作用^[1]、氢键^[2-3]、分子链的缠结^[4]和化学键^[5]交联等形成的三维网络聚合物。因其具有高吸水能力、柔韧性、多孔性、刺激响应性、生物可降解性、生物相容性好、易于使用等优点,被广泛应用于农业、食品工业、药物输送、生物医学、光电材料等领域^[6-7],尤其在生物医学领域有着很重要的应用价值。例如,(1)伤口敷料:水凝胶可以粘附和覆盖创面,模拟细胞外基质,从而为组织再生提供合适的环境,以增强伤口愈合效果^[8];(2)组织工程:水凝胶与天然细胞外基质有极大的相似性,是组织再生的良好支架^[9]。

纳米尺寸的光催化剂在水溶液中易团聚,且以粉末形式存在,不利于回收再利用^[10]。为克服以上缺点,水凝胶基光催化复合材料应运而生。水凝胶在水中迅速吸附溶胀^[11],可以作为一种仿生光催化反应器^[12]。水凝胶作为光催化载体,可以确保纳米催化剂的固定,100%的负载效率和光催化循环期间催化剂不流失,且可以解决悬浮体系中纳米颗粒在光催化反应中光利用率低、难以分离和回收等难题^[13-15],更重要的是,相比其他光催化载体,水凝胶骨架的高透性脱颖而出,抑制纳米粒子光腐蚀的同时,极大地保证了光催化剂的催化活性。

水凝胶的制备方法分为物理交联、化学交联和辐射交联^[16]。物理交联制备的水凝胶,机械性能较差;化学交联需要添加引发剂和交联剂等,聚合反应效率低,易产生污染物^[17];辐射交联相对于传统合成方法具有操作简单、常温反应、易控制、效率高、绿色无污染、产物纯度高等优势^[18]。相比之下,辐射交联具有明显的优势。本文主要介绍辐射技术的特点、水凝胶基光催化复合材料的辐射制备研究进展。

1 辐射技术的特点及水凝胶基光催化复合材料的辐射合成

1.1 辐射技术的特点

辐射技术是利用射线(γ 射线、X射线)、加速电子、离子与物质间的作用,电离和激发产生活化原子与活化分子,使之与物质发生一系列物理、化学、生物化学变化,导致物质的降解、聚合、交联,并发生改性^[19]。辐射技术具有以下特点:辐照过程可以在低温或室温下进行; γ 射线或能量高的电子束穿透力强,可均匀深入到物体内部,因此可以在已包装或封装的情况下进行加工处理;容易控制,适于连续操作;无需添加其他化学试剂,保证产品纯度;反应速率快,形成高效生产线。因此,辐射技术广泛应用于医学^[20]、工业^[21-23]和食品^[24-26]等领域。

1.2 水凝胶基光催化复合材料的分类

目前,水凝胶基光催化复合材料可以分为金属氧化物半导体复合材料、金属硫化物半导体复合材料、二维复合材料、有机共轭半导体复合材料和金属有机框架(MOF)复合材料等(表1)。

1.2.1 金属氧化物半导体复合材料

常见的金属氧化物半导体主要有 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 WO_3 等。其中, TiO_2 、 ZnO 具有性质稳定、无毒、成本低等优点,常被掺杂在水凝胶中用于制备复合水凝胶光催化材料。Ali等^[27]制备了聚丙烯酰胺(PAM)纳米颗粒水凝胶,及其分别与功能化碳纳米管(f-MWCNTs)和 TiO_2 纳米颗粒复合的水凝胶光催化材料,用于刚果红(CR)和孔雀绿(MG)染料的降解。结果表明:PAM/10% TiO_2 纳米复合材料对CR染料的降解效率为35%,对MG染料的降解效率为76%。

表1 水凝胶基光催化复合材料的分类
Table 1 Classification of hydrogel photocatalytic materials

类别 Categories	光催化剂 Photocatalysts	水凝胶材料 Hydrogel materials	文献 Ref.
金属氧化物半导体复合材料 Metal oxide semiconductor composites	二氧化钛 TiO ₂	聚丙烯酰胺 PAM	[27]
金属硫化物半导体复合材料 Metal sulfide semiconductor composites	硫化镉 CdS	抗坏血酸 VC	[28]
	硫化铜 CuS	丙烯酸二羟乙酯 HEA	[29]
		甲基马来酸 NMMA	
二维复合材料 Two-dimensional composite	黑磷纳米片 BPs	壳聚糖 CS	[30]
		聚乙烯醇 PVA	
有机共轭半导体复合材料 Organic conjugated semiconductor composites	石墨类氮化碳 g-C ₃ N ₄	壳聚糖 CS	[31]
	茈二亚胺 PDI	聚苯胺 PANI	[32]
金属有机框架(MOF)复合材料 Metal organic frame (MOF) composite materials	MOF 结构 ZIF-8	甲基丙烯酸甲酯 MMA	[33]
		明胶 Gel	

1.2.2 金属硫化物半导体复合材料

金属硫化物半导体的有效质量小，表现出强大的尺寸效应，可以有效地降低电子和空穴的复合概率。将其与水凝胶结合可以提高催化剂的比表面积，增加催化剂表面的活性位点，提高光催化活性^[28-29]。Zhang等^[28]使用L-抗坏血酸（VC）为水凝胶基材，设计了一种新型的硫化镉（CdS）纳米颗粒复合还原石墨烯水凝胶（rGH）。实验证明：CdS纳米颗粒还原氧化石墨烯水凝胶（rGH）

1.2.3 二维复合材料

新兴的二维（2D）材料主要分布在元素周期表-III A、-IV A、-V A和-VI A中，具有大的比表面积、更好的载流子分离率、宽的光吸收光谱、低毒性等优点，与水凝胶复合可以杀灭人体内的细菌，加速伤口愈合，避免细菌感染及随后的并发症。Mao等^[30]制备了一种嵌有二维（2D）黑磷纳米片（BPs）的杂化水凝胶。结果表明：杂化水凝胶在可见光下产生单线态氧的能力强，在可见光下照射10 min，98.9%的大肠杆菌和99.51%的金

产氢率最高，为6.44 mmol/g，约是CdS纳米颗粒（5.12 mmol/g）的1.3倍。CdS纳米材料的光催化产氢活性增强可归因于复合水凝胶的形成和量子尺寸效应等因素。Yang等^[29]以丙烯酸二羟乙酯（HEA）、N-甲基马来酸（NMMA）、硝酸铜和硫化钠为原料，采用辐照聚合和原位沉淀法合成了一种具有吸附和降解水中有机污染物功能的新型硫化铜（CuS）水凝胶催化材料p（HEA/NMMA）-CuS，具有良好的光催化活性稳定性和再生性能。黄色葡萄球菌实现快速灭活。

1.2.4 有机共轭半导体复合材料

有机共轭半导体主要有石墨类氮化碳（g-C₃N₄）、茈酞亚胺（PDI）等。Fan等^[31]以氧化银（Ag₂O）、石墨氮化碳（g-C₃N₄）、壳聚糖（CS）和聚乙烯醇（PVA）为原料，通过化学及物理交联方法合成了Ag₂O/g-C₃N₄/水凝胶复合材料。结果表明：20-Ag₂O/g-C₃N₄水凝胶复合材料对铜绿假单胞菌的吸附性能最高，且在4 h内具有良好的光催化活性。Dai等^[32]采用原位生长法制备了三维结构

聚苯胺/茚二亚胺(3D PANI/PDI)有机异质结水凝胶光催化材料。聚苯胺(PANI)主链聚合物的引入,增强了PDI水凝胶的强度,从而提高了体系的催化稳定性;三维网络结构提供了更多的反应位点和介质传输通道;PANI和PDI之间的 π - π 相互作用,建立较大的 π - π 离域电子共轭体系,提高了光生载流子迁移和分离的效率。

1.2.5 金属有机框架(MOF)复合材料

金属有机框架(MOF)是由金属单元和有机配体结合,在框架中通过配位,形成具有高孔隙率、稳定网络、巨大表面积等特征的开放网络。

MOF可以和组织工程水凝胶形成光敏抗菌水凝胶光催化材料,用于伤口敷料。Deng等^[33]采用自由基聚合法将贵金属纳米粒子封装于氧化海藻酸钠(OSA)和羧酐肼(CDH)修饰甲基丙烯酸甲酯(MMA)和明胶(Gel)的双网状水凝胶中(图1)。金介导的表面等离子体共振(SPR)和肖特基结增强了光吸收和载流子分离,与原始的MOF结构(ZIF-8)相比,大大提高可见光驱动下活性氧(ROS)产生。复合水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的杀菌活性,可以在最佳的安全性下加速伤口愈合。

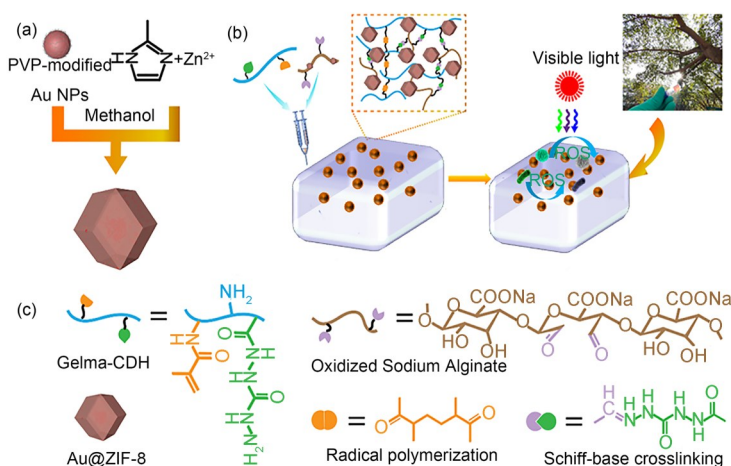


图1 三元复合材料的合成过程示意图^[33]

Fig.1 Schematic synthesis process of ternary composites^[33]

1.3 水凝胶基光催化复合材料的辐射制备方法

基于水凝胶的辐射合成方法^[34],水凝胶光催化剂的辐射制备方法可以分为聚合物辐射交联法、单体辐射聚合及交联法和单体辐射接枝共聚法。

聚合物辐射交联法是将光催化剂添加到水溶性大分子中进行辐照,产生水凝胶基光催化复合材料。Song等^[35]采用自组装和电子束辐射交联的方法,制备了具有高选择性吸附和光催化活性的聚乙烯醇/聚苯胺/二氧化钛(PVA/PANI/TiO₂, PAT)可回收水凝胶光催化复合材料(图2)。以TiO₂作为光催化剂,3-氨基苯基硼(ABA)和PANI进行自组装,加入PVA和过硫酸铵进行化学交联,得到了机械性能较好的PAT,再利用电子束辐照制备出具有优异机械性能的3D结构的水凝胶光催化材料,并测试了PAT的选择性吸附光催化活性。结果表明:辐射制备的材料具有较强的机械性能;在PVA(质量百分比为10%)、TiO₂(质量百分比为15%)和50 kGy吸收剂量下,PAT具有

最高的选择性吸附光催化性能,归因于PAT具有良好的选择性吸附和光催化降解效果的协同效应。

单体辐射聚合及交联法是将光催化剂及单体均匀混合,单体通过电离辐射进行聚合,交联制备水凝胶基光催化复合材料。Sivaselvam等^[36]利用 γ 射线辐照制备了单片聚丙烯酰胺/氧化石墨烯/银(PAM-GO-Ag)水凝胶(图3),对亚甲基蓝(MB)、罗丹明-B、环丙沙星等,均表现出良好的催化活性。

单体辐射接枝共聚法是用电离辐射使单体产生自由基与产生自由基活性位点的聚合物进行接枝共聚反应,同步添加光催化剂,进而形成水凝胶基光催化复合材料。Ali等^[37]以丙烯酸(AAc)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和氧化锌(ZnO)为原料,采用 γ 辐射技术和还原法制备AAc/PVP/ZnO纳米复合材料。结果表明:紫外辐射时间对MB的降解程度有明显影响,40 min后降解完全,降解符合准一级动力学模型。

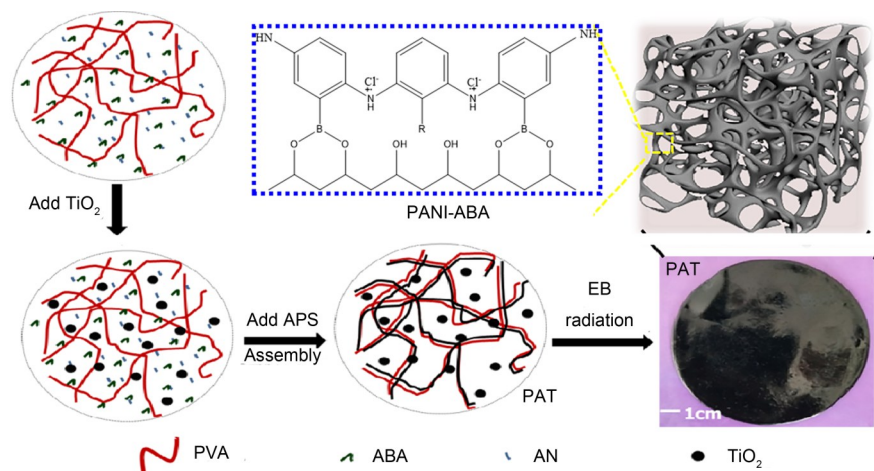


图2 PVA/PANI/TiO₂三维结构光活性水凝胶的合成方案^[35]
 Fig.2 Schemes of the photoactive PVA/PANI/TiO₂ composite hydrogel with 3D structures^[35]

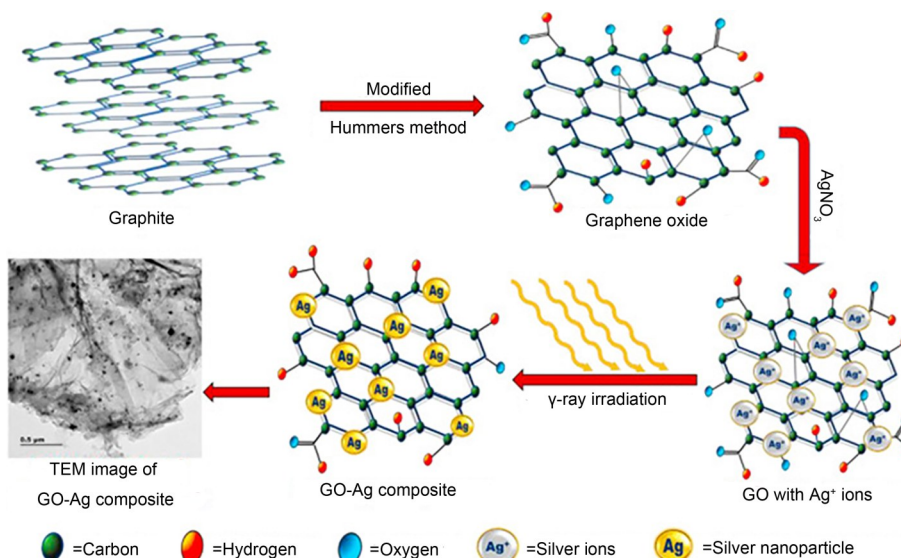


图3 γ 射线辐照氧化石墨烯-银形成示意图^[36]
 Fig.3 Schematic representation of GO-Ag formation by γ ray irradiation^[36]

2 水凝胶基光催化复合材料的应用

水凝胶基光催化复合材料结合光催化剂和水凝胶的优点于一体，主要应用于环境污染治理^[40-41]和医疗卫生领域^[46-47]（图4）。

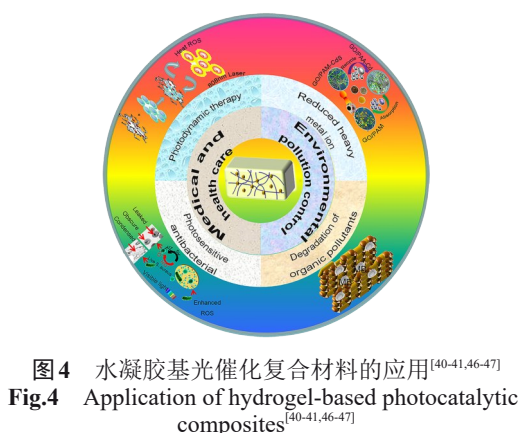


图4 水凝胶基光催化复合材料的应用^[40-41,46-47]
 Fig.4 Application of hydrogel-based photocatalytic composites^[40-41,46-47]

2.1 环境污染治理领域

水凝胶基光催化复合材料在环境污染治理领域的应用主要包括污水中有机污染物的降解^[38-39, 41]、吸附还原重金属离子^[40]等。

Liu等^[38]采用电子束预辐射聚合和辐射交联法，制备了具有热驱动特性的新型聚N-异丙基丙烯酰胺/高取代羟丙基纤维素/氮化碳（NIPAAm/HHPC/g-C₃N₄）智能水凝胶光催化剂，用于废水处理，推测出可能的的水凝胶光催化复合材料的光催化原理（图5）。可见光照射下，罗丹明B（RhB）染料和g-C₃N₄被激发；被吸附的RhB染料通过光激发到适当的单重态或三重态，在RhB中生成的电子迁移到g-C₃N₄的导带（CB），染料转化为阳离子RhB⁺；同时，g-C₃N₄生成的电子可能与溶解氧

分子发生反应,产生过氧自由基 O_2^- ,阳离子 RhB^+ 经降解生成产物。简言之,静电作用和高的比表面积及孔隙度增强 RhB 染料的接触,网络三维结构的水凝胶有效地吸附 RhB 染料离子,实现了吸附和光催化的协同效应。

Mahmoud等^[39]以CS、AAc和纳米 TiO_2 为原料,采用 γ 辐射诱导共聚交联法合成了纳米复合水凝胶CS-PAAc/ TiO_2 。通过增加染料分子与水凝胶表面的物理相互作用提高了吸附性能及 TiO_2 对水溶液中MB染料的降解率。Kong等^[40]以氧化石墨烯与PAA为原料,通过接枝聚合法制备了氧化石墨烯/聚丙烯酸共聚物水凝胶,用于去除水溶液中 Cd^{2+} 的高效吸附剂及MB的降解。PAA为去除 Cd^{2+} 提供了丰富的吸附位点,为CdS纳米颗粒的生长提供了良好的载体。MB(30 mg/L)在2 h内的光降解率可以达到90%以上(图6),氧化石墨烯纳

米片渗透到聚合物网络中可以增强光电子的转移,增强复合材料的光催化活性。

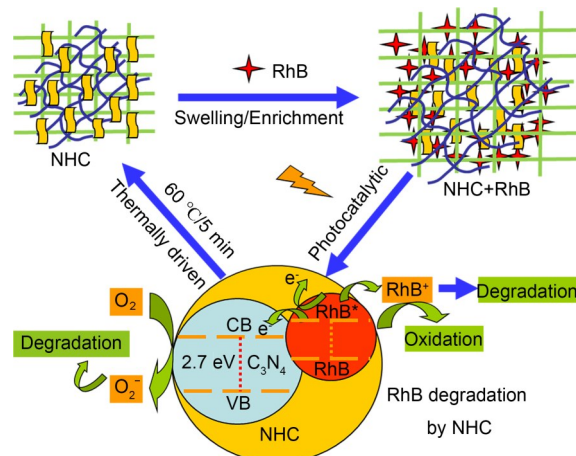


图5 NHC水凝胶的热驱动免回收及光催化性能研究^[38]
Fig.5 Mechanism of thermally driven recycling-free and photocatalytic performances on NHC hydrogel^[38]

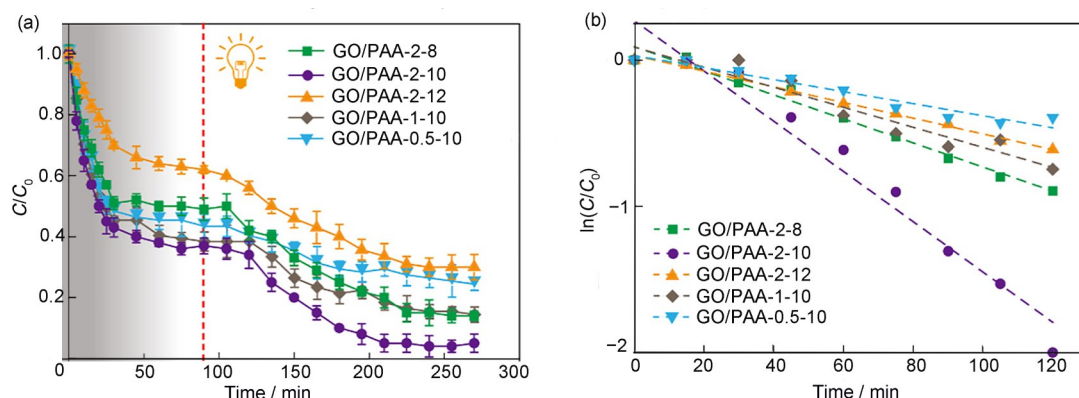


图6 不同GO/PAA聚合物复合材料的吸附-光降解动力学图(a)和Langmuir方程拟合光降解曲线图(b)^[40]
Fig.6 Adsorption-photodegradation kinetic plots of different GO/PAA polymeric composites (a); the plots fitted with Langmuir-Hinshelwood equation for photodegradation process (b)^[40]

2.2 医疗卫生领域

水凝胶基光催化复合材料在医疗卫生领域的主要应用包括光敏抗菌^[42-44]和光动力学治疗^[45-47]。

光敏抗菌主要是将光敏剂与水凝胶相结合,在适当光照条件下达到抑菌的效果。Li等^[42]通过冻融循环和电子束辐照制备了纳米二氧化钛/壳聚糖/聚乙烯醇(TiO_2 /CMCS/PVA)三元纳米复合水凝胶,并采用抑菌环法、平板计数法、细胞毒理实验对其抗菌活性和细胞毒性进行测定。 TiO_2 /CMCS/PVA复合水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的抑菌活性(图7),通过不同水凝胶提取物对L929细胞形态的影响,说明3种不同水凝胶对L929细胞均无明显的细胞毒性,可以应

用于化妆品、医用敷料等领域。

光动力学治疗(PDT)是一种微创性治疗手段,对于癌症的治疗效果不亚于手术或化疗,并且具有以下优点:(1)光敏剂无毒性、不会抑制人体免疫功能及引起血小板减少;(2)不损伤正常细胞;(3)不会产生耐药性;(4)治疗时间短,效果立竿见影。随着纳米技术的成熟,研究开发具有PDT功能的复合水凝胶光催化材料是非常具有前景的。Chang等^[45]以MB敏化的介孔二氧化钛纳米晶为材料,采用原位光聚合法制备了一种灭活癌细胞的水凝胶复合材料。注射性的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)水凝胶具有好的生物相容性、亲水性和选择性,可以微创传递 TiO_2 @MB,保持高PDT药物浓度诱导肿瘤凋亡,并具

有局部、可持续释放以减少副作用等优势。Zhang 等^[46]将含有阿霉素(DOX)和 $\text{TiO}_2\text{@MWCNTs}$ (多壁碳纳米管衬底)的PEGDA溶液注射到肿瘤中,并通过近红外激光触发的光交联作用在体内快速凝胶化。DOX从 $\text{DOX/TiO}_2\text{@MWCNTs/PEGDA}$ 水凝胶中释放,持续时间超过10 d(图8)。同时采用近红外激光, $\text{TiO}_2\text{@MWCNTs}$ 可吸

收转化为ROS或局部热疗,导致肿瘤细胞死亡。通过体内实验证明,在所有的DOX小鼠模型中,采用808 nm激光照射的单次瘤内注射该水凝胶效果最好。该新型光敏复合水凝胶体系具有高载药量、持续稳定的药物释放等优点,可用于PDT的常规治疗。

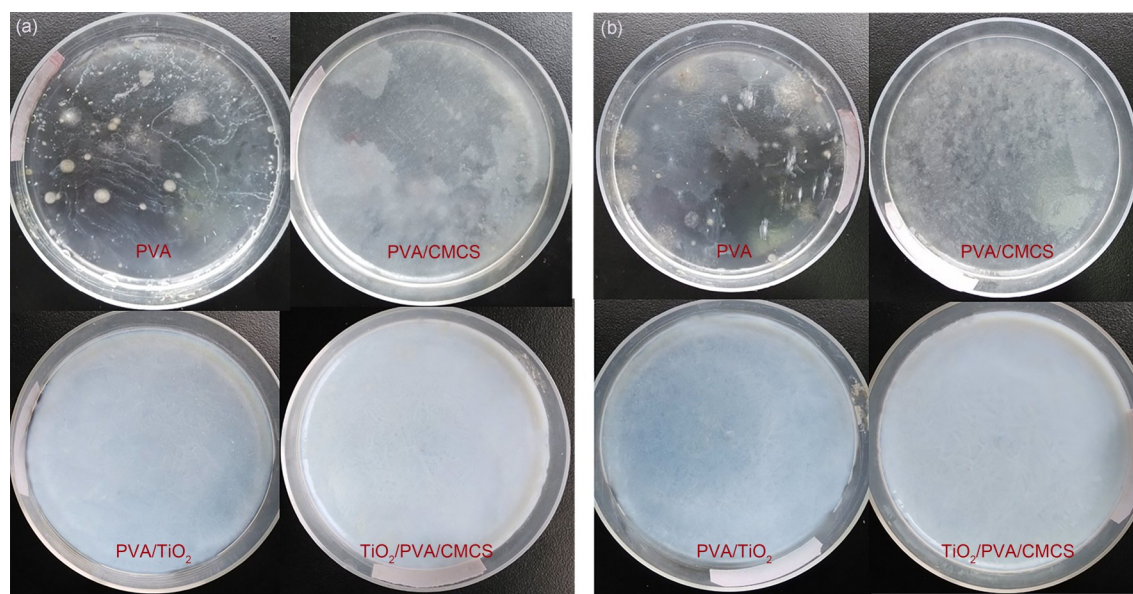


图7 (a)和(b)分别为不同水凝胶在大肠杆菌和金黄色葡萄球菌上的菌落分布图^[42]

Fig.7 (a) and (b) show the colony distribution images of different hydrogels on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* respectively^[42]

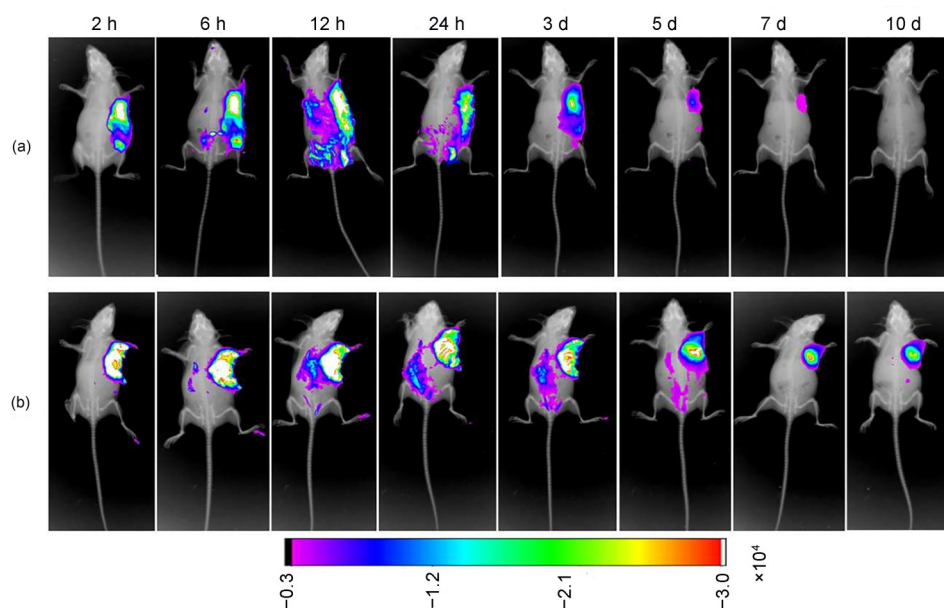


图8 保留不同的IR783系统,荷瘤小鼠注射游离IR783溶液(a)和载IR783的 $\text{TiO}_2\text{@MWCNTs/PEGDA}$ 水凝胶(b)后2 h、6 h、12 h、24 h、3 d、5 d、7 d和10 d的体内近红外成像^[46]

Fig.8 Retention of different IR783 systems. *In vivo* NIR imaging of tumor-bearing mice intratumoral injected with free IR783 solution (a) and IR783-loaded $\text{TiO}_2\text{@MWCNTs/PEGDA}$ hydrogels (b) after 2 h, 6 h, 12 h, 24 h, 3 d, 5 d, 7 d and 10 d post injection^[46]

3 结论与展望

水凝胶基光催化复合材料具备水凝胶优异的吸附能力、高比表面积、适当的孔容、小的尺寸分布、高亲水性和易回收性,而且可以使水分子能够穿透并与表面活性位点接触,表现出良好的电子转移能力及高光催化活性,广泛应用于环境污染治理、能源开发和医疗卫生领域。绿色、高效、便利的辐射加工技术允许水凝胶材料以可注射型、微球型等一些形态存在,可以大规模生产所有类型的水凝胶光催化复合材料,为其提供了广阔的产业化前景(医用敷料、化妆品、光动力治疗等)。

尽管水凝胶基光催化复合材料的研究不断取得进展,但存在一些值得进一步关注的问题:(1)辐照装置较为昂贵,应用受限,批量制备有待于进一步开展;(2)辐射交联水凝胶基光催化产品的技术及工艺参数应符合医疗器械的相关法规,而目前国内外相关的研究较为匮乏,制约了新产品的商业化。

随着我国对环境治理、能源开发和医疗卫生的重视,利用辐射技术制备水凝胶光催化复合材料将是近几年的研究热点。水凝胶基光催化复合材料的辐射制备提升了水凝胶的机械强度及有效地阻止光催化剂的团聚,在污水处理、光催化产氢、光动力治疗等领域展现出良好的效果。

参考文献

- Liu X X, Yang K X, Chang M M, *et al.* Fabrication of cellulose nanocrystal reinforced nanocomposite hydrogel with self-healing properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, **240**: 116289. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116289.
- Liu T, Jiao C, Peng X, *et al.* Super-strong and tough poly (vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogels reinforced by hydrogen bonding[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, **6**(48): 8105-8114. DOI: 10.1039/c8tb02556h.
- Hu X B, Vatankhah-Varnoosfaderani M, Zhou J, *et al.* Weak hydrogen bonding enables hard, strong, tough, and elastic hydrogels[J]. Advanced Materials, 2015, **27**(43): 6899-6905. DOI: 10.1002/adma.201503724.
- Puza F, Zheng Y J, Han L, *et al.* Physical entanglement hydrogels: ultrahigh water content but good toughness and stretchability[J]. Polymer Chemistry, 2020, **11**(13): 2339-2345. DOI: 10.1039/d0py00294a.
- Kilic R, Sanyal A. Self-healing hydrogels based on reversible covalent linkages: a survey of dynamic chemical bonds in network formation[J]. Advances in Polymer Science, 2020, **285**: 243-294. DOI: 10.1007/12_2019_59.
- Mondal S, Das S, Nandi A K. A review on recent advances in polymer and peptide hydrogels[J]. Soft Matter, 2020, **16**(6): 1404-1454. DOI: 10.1039/c9sm02127b.
- Guo Y, Bac J, Fang Z, *et al.* Hydrogels and hydrogel-derived materials for energy and water sustainability[J]. Chemical Reviews, 2020, **120**(15): 7642-7707. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00345.
- Han L, Wang M, Li P, *et al.* Mussel-inspired tissue-adhesive hydrogel based on the polydopamine-chondroitin sulfate complex for growth-factor-free cartilage regeneration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, **10**(33): 28015-28026. DOI: 10.1021/acsami.8b05314.
- Distler T, McDonald K, Heid S, *et al.* Ionically and enzymatically dual cross-linked oxidized alginate gelatin hydrogels with tunable stiffness and degradation behavior for tissue engineering[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2020, **6**(7): 3899-3914. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.0c00677.
- Lu J R, Zhang X, Gao H Y, *et al.* Three-dimensional structure of PANI/CdS NRs-SiO₂ hydrogel for photocatalytic hydrogen evolution with high activity and stability[J]. Nanomaterials, 2019, **9**(3): 427. DOI: 10.3390/nano9030427.
- Chen J, Park H, Park K. Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1999, **44**(1): 53-62. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(199901)44: 153:: AID-JBM6>3.0. CO; 2-W.
- Koo H J, Velez O D. Biomimetic photocatalytic reactor with a hydrogel-embedded microfluidic network[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(37): 11106. DOI: 10.1039/c3ta12483e.
- Chaubey S, Singh P, Singh C, *et al.* Self-assembled protein/carbon nitride/sulfur hydrogel photocatalyst for highly selective solar chemical production[J]. Materials Letters, 2020, **259**: 126752. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126752.
- Qin L, Ru R, Mao J W, *et al.* Assembly of MOFs/polymer hydrogel derived Fe₃O₄-CuO@hollow carbon spheres for

- photochemical oxidation: Freezing replacement for structural adjustment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **269**: 118754. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118754.
- 15 Chmielewski A G, Haji-Saeid M, Ahmed S. Progress in radiation processing of polymers[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, **236**(1/2/3/4): 44-54. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.247.
 - 16 侯雷, 徐择贤, 徐顶立, 等. 水凝胶的制备及其在工程化组织和器官构建中的应用[J]. *航天医学与医学工程*, 2014, **27**(4): 307-312. DOI: 10.16289/j.cnki.1002-0837.2014.04.018.
HOU Lei, XU Zexian, XU Dingli, *et al.* Hydrogels' fabrications and their applications in constitution of engineered tissue/organs[J]. *Space Medicine & Medical Engineering*, 2014, **27**(4): 307-312. DOI: 10.16289/j.cnki.1002-0837.2014.04.018.
 - 17 Qi X L, Zeng Q K, Tong X Q, *et al.* Polydopamine/montmorillonite-embedded pullulan hydrogels as efficient adsorbents for removing crystal violet[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **402**: 123359. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123359.
 - 18 Wan Ishak W H, Yong Jia O, Ahmad I. pH-responsive gamma-irradiated poly(acrylic acid)-cellulose-nanocrystal-reinforced hydrogels[J]. *Polymers*, 2020, **12**(9): 1932. DOI: 10.3390/polym12091932.
 - 19 Volokhova A A, Kudryavtseva V L, Spiridonova T I, *et al.* Controlled drug release from electrospun PCL non-woven scaffolds via multi-layering and e-beam treatment [J]. *Materials Today Communications*, 2021, **26**: 102134. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102134.
 - 20 Changotra R, Guin J P, Khader S A, *et al.* Radiolytic degradation of ornidazole in aqueous solutions by electron beam irradiation: Implications to parameters, kinetics, toxicity and cost evaluation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(5): 104423. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104423.
 - 21 Matsumoto T, Okumura Y, Ichimura M, *et al.* Surface modification and adhesion mechanism of isotactic polypropylene with low-energy electron-beam treatments [J]. *Langmuir*, 2020, **36**(36): 10846-10852. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c01912.
 - 22 Zhang X D, Chen F, Su Z M, *et al.* Effect of radiation-induced cross-linking on thermal aging properties of ethylene-tetrafluoroethylene for aircraft cable materials [J]. *Materials*, 2021, **14**(2): 257. DOI: 10.3390/ma14020257.
 - 23 Folcik A M, Pillai S D. A critical review of ionizing radiation technologies for the remediation of waters containing Microcystin-LR and *M. aeruginosa*[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, **177**(12): 109128. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.109128.
 - 24 Elias M I, Madureira J, Santos P M P, *et al.* Preservation treatment of fresh raspberries by e-beam irradiation[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, **66**: 102487. DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102487.
 - 25 Chernyaev A P, Rozanov V V, Beklemishev M K, *et al.* Using low-energy electrons for the antimicrobial processing of poultry meat[J]. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2020, **84**(11): 1380-1384. DOI: 10.3103/S1062873820110076.
 - 26 Sriwong C, Wongnawa S, Patarapaiboolchai O. Photocatalytic activity of rubber sheet impregnated with TiO₂ particles and its recyclability[J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(2): 213-218. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.05.037.
 - 27 Ali M A M, Alsabagh A M, Sabaa M W, *et al.* Polyacrylamide hybrid nanocomposites hydrogels for efficient water treatment[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, **29**(6): 455-466. DOI: 10.1007/s13726-020-00810-y.
 - 28 Zhang X, An W, Li Y, *et al.* Efficient photo-catalytic hydrogen production performance and stability of a three-dimensional porous CdS NPs-graphene hydrogel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(21): 9902-9913. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.058.
 - 29 Yang J H, Li Z K, Zhu H J. Adsorption and photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by a novel composite hydrogel with visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **217**: 603-614. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.06.029.
 - 30 Mao C, Xiang Y, Liu X, *et al.* Repeatable photodynamic therapy with triggered signaling pathways of fibroblast cell proliferation and differentiation to promote bacteria-accompanied wound healing[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(2): 1747-1759. DOI: 10.1021/acsnano.7b08500.
 - 31 Fan G D, Du B H, Zhou J J, *et al.* Porous self-floating 3D Ag₂O/g-C₃N₄ hydrogel and photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa* under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **404**: 126509. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126509.

- 32 Dai W D, Jiang L, Wang J, *et al.* Efficient and stable photocatalytic degradation of tetracycline wastewater by 3D Polyaniline/Perylene diimide organic heterojunction under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **397**: 125476. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125476.
- 33 Deng Z W, Li M H, Hu Y, *et al.* Injectable biomimetic hydrogels encapsulating Gold/metal-organic frameworks nanocomposites for enhanced antibacterial and wound healing activity under visible light actuation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **420**: 129668. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129668.
- 34 石梦妮, 林廷睿, 彭静, 等. 水凝胶的辐射合成及其应用研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2020, **50**(10): 1363-1374. SHI Mengni, LIN Tingrui, PENG Jing, *et al.* Research progress of radiation synthesis and application of hydrogels[J]. Scientia Sinica: Chimica, 2020, **50**(10): 1363-1374.
- 35 Song X F, Qin J T, Li T T, *et al.* Efficient construction and enriched selective adsorption-photocatalytic activity of PVA/PANI/TiO₂ recyclable hydrogel by electron beam radiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, **137**(13): 48516. DOI: 10.1002/app.48516.
- 36 Sivaselvam S, Selvakumar R, Viswanathan C, *et al.* Rapid one-pot synthesis of PAM-GO-Ag nanocomposite hydrogel by gamma-ray irradiation for remediation of environment pollutants and pathogen inactivation[J]. Chemosphere, 2021, **275**: 130061. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130061.
- 37 Ali A E H, Raafat A I, Mahmoud G A, *et al.* Photocatalytic decolorization of dye effluent using radiation developed polymeric nanocomposites[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2016, **26**(3): 606-615. DOI: 10.1007/s10904-016-0346-2.
- 38 Liu G, Li T T, Song X F, *et al.* Thermally driven characteristic and highly photocatalytic activity based on N-isopropyl acrylamide/high-substituted hydroxypropyl cellulose/g-C₃N₄ hydrogel by electron beam pre-radiation method[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020: 089270572094421. DOI: 10.1177/0892705720944214.
- 39 Mahmoud G A, Sayed A, Thabit M, *et al.* Chitosan biopolymer based nanocomposite hydrogels for removal of methylene blue dye[J]. SN Applied Sciences, 2020, **2**(5): 1-10. DOI: 10.1007/s42452-020-2753-9.
- 40 Kong W J, Yue Q Y, Li Q, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ on GO/PAA hydrogel and preliminary recycle to GO/PAA-CdS as efficient photocatalyst[J]. Science of the Total Environment, 2019, **668**: 1165-1174. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.095.
- 41 Wang X, Zhu J Q, Yu X, *et al.* Enhanced removal of organic pollutant by separable and recyclable rGH-PANI/BiOI photocatalyst via the synergism of adsorption and photocatalytic degradation under visible light[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, **77**: 19-27. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.08.046.
- 42 Li Y S, Han Y, Qin J T, *et al.* Photosensitive antibacterial and cytotoxicity performances of a TiO₂/carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogel by in situ radiation construction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, **133**(44): 44150. DOI: 10.1002/app.44150.
- 43 Zhang D W, Yang S, Chen Y Q, *et al.* ⁶⁰Co γ -ray irradiation crosslinking of chitosan/graphene oxide composite film: swelling, thermal stability, mechanical, and antibacterial properties[J]. Polymers, 2018, **10**(3): 294. DOI: 10.3390/polym10030294.
- 44 Park J S, Kuang J, Gwon H J, *et al.* Synthesis and characterization of zinc chloride containing poly(acrylic acid) hydrogel by gamma irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, **88**: 60-64. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.03.018.
- 45 Chang G R, Zhang H, Li S K, *et al.* Effective photodynamic therapy of polymer hydrogel on tumor cells prepared using methylene blue sensitized mesoporous titania nanocrystal[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, **99**: 1392-1398. DOI: 10.1016/j.msec.2019.02.056.
- 46 Zhang H J, Zhu X L, Ji Y D, *et al.* Near-infrared-triggered *in situ* hybrid hydrogel system for synergistic cancer therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, **3**(30): 6310-6326. DOI: 10.1039/c5tb00904a.
- 47 Mao C, Xiang Y, Liu X, *et al.* Photo-inspired antibacterial activity and wound healing acceleration by hydrogel embedded with Ag/Ag@AgCl/ZnO nanostructures[J]. ACS Nano, 2017, **11**(9): 9010-9021. DOI: 10.1021/acsnano.7b03513.